

## Über die Dampfdrucke einiger für den Ammoniak-Sodaprozeß wichtiger Salzlösungen.

Von BERNHARD NEUMANN, RICHARD DOMKE und ERNST ALTMANN.

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 22. Dezember 1928.)

Vor einiger Zeit wurden von uns<sup>1)</sup> Untersuchungen über „Die Gleichgewichtsverhältnisse beim Ammoniak-sodaprozeß unter Druck“ veröffentlicht. Dabei wurden die Gleichgewichtsverhältnisse zum ersten Male unter Bedingungen studiert, die den physikalischen Verhältnissen bei der technischen Ausführung möglichst nahekommen. Im Anschluß an die Untersuchung des Gleichgewichts: Bodenkörper-Lösung wurden die Ausbeuten bestimmt, die mit den verschiedenen zusammengesetzten Lösungen zu erhalten waren. Die optimale Ausbeute bei 30° ergab eine Lösung, die in 1000 ccm 5,64 Mole NaCl auf 5,84 Mole  $\text{NH}_3$  enthält. Sie hat bei einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 1,2 Atm. im Bodenkörper ausschließlich  $\text{NaHCO}_3$ , in Lösung dagegen  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  und NaCl. Im Zustandsdiagramm wird sie durch den Punkt  $\text{PI}_{30^\circ}$  dargestellt, der eine kongruent gesättigte Lösung bezeichnet. Nach der älteren Untersuchung von Födotieff liegt dieser Punkt noch im Gebiet der inkongruent gesättigten Lösungen.

Da also bei diesem Punkte eine ammoniumbicarbonat-, ammoniumchlorid- und natriumbicarbonathaltige Lösung mit Natriumbicarbonat als Bodenkörper im Gleichgewicht ist, und da das Ammoniumbicarbonat bei 30° schon erheblich in Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser dissoziiert, so muß ein gewisser  $\text{NH}_3$ - und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck in der Gasphase vorhanden sein, dessen Größe bis jetzt noch nicht bestimmt ist. Die Kenntnis dieser Drucke würde aber in verschiedener Hinsicht von Interesse sein; aus diesem Grunde wurden die nachstehenden Messungen angestellt.

Bei den Messungen wurde die dynamische Methode angewandt. Besondere Schwierigkeiten entstanden bei der Ausführung durch die starke Zersetzlichkeit des Ammoniumbicarbonats, welches zunächst unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in Ammoncarbonat übergeht, wodurch eine Änderung des Bodenkörpers erfolgt. Dadurch traten größere Schwankungen bei den zu messenden Werten auf, als man sie sonst bei Druckmessungen nach der dynamischen Methode erhält. Dennoch zeigen die gemessenen Drucke einen regelmäßigen Gang, der den Verlauf der Partialdrucke für die verschiedenen zusammengesetzten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen deutlich erkennen läßt.

### Apparatur.

Der Dampfdruck der Gase  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  über den gesättigten Lösungen wurde, wie schon erwähnt, nach der Strömungsmethode gemessen. Die Partialdrucke wurden aus dem Gesamtvolumen, dem Gesamtdruck und den durch Analyse ermittelten Teilvolumina der Einzelbestandteile berechnet.

Die Versuchsanordnung war folgende. Als indifferentes Gas wurde Luft benutzt, die aus einer Bombe durch ein Reduzierventil unter einem Drucke, der gerade den inneren Widerstand der Apparatur zu überwinden vermochte, in das Glasrohr B (Abb. 1) trat, dessen Gummistopfen an den Enden durch starke Federn festgehalten wurden und das mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt war. Sie trat dann durch ein längeres Zuführungsrohr in das erste Sättigungsgefäß C unten ein. Solche Sättigungsgefäße waren sechs Stück vorhanden; sie bestanden aus starkem Jenaer Glas und waren besonders für Druckversuche hergestellt; Schliffstopfen und Unterteil wurden durch starke Federn zusammengehalten. Alle sechs Gefäße waren in einem elektrisch beheizten Thermostaten von etwa

50 l untergebracht, dessen Temperatur durch eine elektrische Temperaturregulierung auf  $\pm 0,1^\circ$  konstant gehalten wurde. Die mit den Gasen gesättigte Luft gelangte aus dem sechsten Sättigungsgefäß zu dem Dreiwegehahn D. Solange die Versuchsbedingungen noch nicht konstant waren, war dieser Hahn so gestellt, daß die Gase durch die Staucapillare H und einen Blasenähler ins Freie gingen. Bei dem eigentlichen Versuche ging das Luft-Gas-Gemisch vom Hahn D aus durch eine Capillare gleichen Durchmessers wie die obige in die Adsorptionsgefäße 1 bis 4. Die Staucapillare bewirkte, daß das Luft-

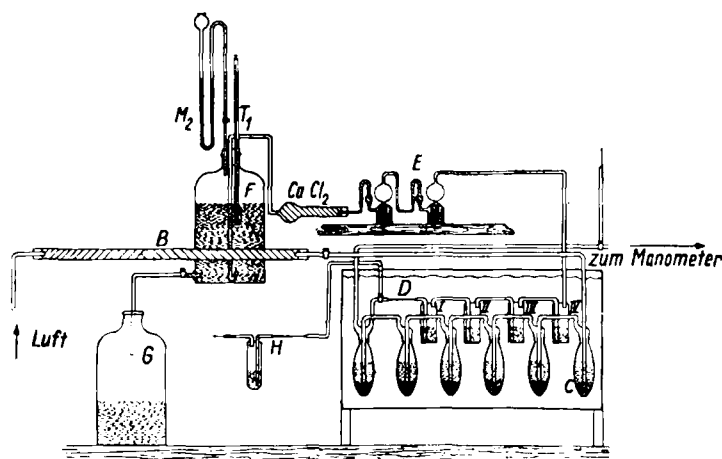


Abb. 1.

Gas-Gemisch sich in den Sättigungsgefäßen vollständig sättigen konnte und in langsamem Strome durch die Absorptionsgefäße ging. Das sechste Sättigungsgefäß war durch ein Rohr mit dem großen Manometer verbunden, welches den auf der Flüssigkeit lastenden Gesamtdruck anzeigte.

Das erste und zweite Absorptionsgefäß waren zur Absorption des Ammoniaks mit je 10 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$  gefüllt, das dritte und vierte zur Adsorption des Wassers mit 100%iger Schwefelsäure. Die Absorptionsgefäße waren ebenfalls im Thermostaten untergebracht, um zu vermeiden, daß sich bei Zimmertemperatur vielleicht  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  aus dem Luft-Gas-Gemisch abscheiden könnte. Bei den Versuchen mit höheren Temperaturen befand sich das letzte Gefäß außerhalb des Thermostaten. Nach der Absorption des Ammoniaks und Wassers ging das Gas-Luft-Gemisch noch durch mehrere Kaliapparate E, die bei den Versuchen mit höherer Temperatur durch Natronkalktürme ersetzt wurden. Die von den Gasen befreite Luft trat dann durch ein Chlorcalciumrohr in eine 5 l fassende Gassammelflasche F, die mit Wasser gefüllt war, und verdrängte dort ein entsprechendes Volumen Wasser in die Flasche G. Die Einstellung auf Atmosphärendruck wurde nach den Angaben des Manometers  $M_2$  reguliert.

Bei einer zweiten Gruppe von Versuchen wurde an Stelle von Luft Kohlendioxyd durch die Sättigungsgefäße gedrückt, das Rohr B und die zwei Niveauflaschen F und G wurden entfernt und die Kaliapparate E durch einen großen Natronkalkturm ersetzt.

Um festzustellen, ob die beschriebene Apparatur den gestellten Anforderungen entspräche, wurde zunächst mit derselben der Dampfdruck von reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Drucken ermittelt. Die sechs Sättigungsgefäße waren dabei mit je 50 ccm destilliertem Wasser gefüllt. Die Absorption des vom Luftstrome mitgeführten Wasserdampfes geschah mit 100%iger Schwefelsäure, während die Luft in den beiden Gassammelflaschen aufgefangen wurde. Aus der nachstehenden Tabelle 1 ergibt sich, daß die gefundenen Werte mit den zuverlässigsten Werten der Landolt-Börnsteinschen Tabellen relativ gut übereinstimmen.

<sup>1)</sup> Ztschr. Elektrochem. 34, 136 [1928].

Tabelle 1.

t °C	P <sub>w</sub> nach		
	Gefunden P <sub>w</sub> mm Hg	Landolt-Börnstein mm Hg	Gesamtdruck mm Hg
0,0	5,10	4,60	754,6
10,0	9,73	9,20	763,9
20,0	17,44	17,50	752,8
30,0	31,50	31,84	753,5
35,0	42,43	42,20	748,8
37,5	49,00	48,40	771,2
40,0	54,91	55,32	751,2
40,0	55,93	55,32	1798,0
40,0	55,18	55,32	2309,5

## Ausführung eines Versuches.

Die Salze wurden in solcher Menge in die Sättigungsgefäße gefüllt, daß bei Zugabe von 500 ccm Wasser bei der betreffenden Versuchstemperatur immer noch genügend Bodenkörper vorhanden war. Die Sättigungsgefäße wurden nun verschlossen und in den Thermostaten gehängt, dann wurde gewartet, bis sie die Thermostaten temperatur angenommen hatten und eine Sättigung der Lösung eingetreten war; sodann wurde Luft durch die Gefäße geschickt, bis 2–4 Liter Luft in der Niveauflasche F sich angesammelt hatten. Dabei wurde der Überdruck unter Beobachtung des großen Manometers konstant gehalten. Für jeden Versuch wurden die Gefäße neu beschickt. Vor und nach dem Versuche wurden die Absorptionsgefäße gewogen. Die Gewichtszunahme ergab einerseits das Gewicht der aufgenommenen Kohlensäure und andererseits die Summe vom Wasserdampf und Ammoniak. Durch Rücktitration der vorgelegten  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab sich das Ammoniak und aus der Differenz das Wasser.

Bei der zweiten Gruppe von Versuchen wurde Kohlensäure statt Luft durch die Sättigungsgefäße geschickt und die Änderung des Druckes von Ammoniak und Wasser gegenüber den mit Luft ausgeführten Versuchen festgestellt. Die aus der Zersetzung der Salze herrührende Kohlensäure konnte hier natürlich nicht mehr als Bestandteil der Gasphase bestimmt werden. Bomben-Kohlensäure wurde mit einem Druck durch die Apparatur geschickt, der den inneren Widerstand in jedem Falle zu überwinden vermochte.

## Die Berechnung.

Als Beispiel für die Berechnung der Partialdrucke sei hier folgender Versuch mit Ammoniumbicarbonat bei 37,5° mitgeteilt. Aus dem Niveaugefäß sind 2015 g H<sub>2</sub>O von 20° ausgeflossen, diese entsprechen 2139,6 ccm Luft von 37,5° und 760 mm. Durch Analyse wurden ermittelt

$$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 = 4,0744 \text{ g} = 2344,6 \text{ ccm} \\ \text{H}_2\text{O} = 0,1664 \text{ g} = 235,6 \text{ ccm} \\ \text{NH}_3 = 0,0697 \text{ g} = 102,7 \text{ ccm} \end{array} \right\} \text{ von } 37,5^\circ \text{ und } 760 \text{ mm Hg.}$$

Insgesamt sind also bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in der Gasphase vorhanden:

$$\begin{array}{r} 2139,6 \text{ ccm Luft} \\ 2344,6 \text{ ccm CO}_2 \\ 235,6 \text{ ccm H}_2\text{O} \\ 102,7 \text{ ccm NH}_3 \\ \hline 4822,5 \text{ ccm} \end{array}$$

Der mittlere Überdruck betrug am großen Manometer 450 mm. Der Gesamtüberdruck ist also: 450 mm Überdruck + 744 mm reduzierter Barometerstand = 1194,0 mm Gesamtdruck.

Aus der Proportion:

$$\frac{4822,5}{1194,0} = \frac{235,6}{P_{w_x} \text{ bei } 37,5^\circ}$$

ergibt sich für H<sub>2</sub>O ein Dampfdruck von 58,33 mm, für NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> aus den Analysenergebnissen ein Druck von 25,44 mm für NH<sub>3</sub> und 580,5 mm für CO<sub>2</sub>.

Aus weiter unten angegebenen Gründen wurde auch ermittelt, wieviel Milligramm im Liter Gasphase diese Dampfdrucke der einzelnen Gase entsprechen.

Es besteht die Beziehung

$$\frac{4822,5}{0,1665} = \frac{1000 \text{ ccm}}{x \text{ g H}_2\text{O}}$$

woraus sich ergibt, daß sich im Liter Gas-Luft-Gemisch bei 37,5° befanden

$$\begin{array}{l} 34,5 \text{ mg H}_2\text{O} \\ 14,45 \text{ mg NH}_3 \\ 844,80 \text{ mg CO}_2 \end{array}$$

Die Berechnung der im zweiten Teile mit Kohlensäure durchgeführten Versuche ist die gleiche.

## Versuchsergebnisse.

## Messungen mit Luft.

Gemessen wurden folgende Systeme:

1. NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>,
2. NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>,
3. NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl,
4. NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl.

Für den Ammoniaksodaprozeß ist besonders System 4 von Bedeutung, das bei 30° die kongruent gesättigte, mit NaHCO<sub>3</sub> als Bodenkörper im Gleichgewicht befindliche Lösung darstellt, die eine optimale NaHCO<sub>3</sub>-Ausbeute gewährleistet.

## System Ammonbicarbonat.

Die Messungsergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, und zwar sind hier nur die Durchschnittswerte aus mehreren Versuchen eingetragen.

Tabelle 2.

t °C	P <sub>w</sub> nach Landolt- Börnstein	Druck in mm Hg			Bei t° C Versuchs- temp. mg im Liter		
		H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
0,0	4,6	4,0	2,8	70,0	1,9	2,0	190,7
10,0	9,2	20,2	3,5	206,0	15,0	2,4	400,0
20,0	17,5	38,1	7,0	342,0	25,0	4,0	622,0
30,0	31,8	55,2	10,7	483,0	36,8	7,0	793,7
35,0	42,2	64,5	14,8	539,7	38,9	8,6	851,6
37,5	48,4	74,8	18,0	633,4	38,2	10,2	921,8
40,0	55,3	59,0	37,1	649,0	33,8	16,2	985,1

Diese Ergebnisse wurden graphisch aufgezeichnet. Auf den nachstehend mitgeteilten Kurvenblättern sind auf der Abszisse die Temperaturen, auf der Ordinate der Gehalt der Gasphase an NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in mg/l aufgetragen. Der besseren Übersichtlichkeit halber ist für das Kohlendioxyd auf der rechten Seite ein besonderer Maßstab in 20facher Verkleinerung angegeben. Die Ammoniakkurve steigt anfangs recht schwach, später wesentlich schneller an, die Kohlensäurekurve steigt fast gradlinig an, weist aber zwischen 30° und 40° eine Abweichung auf, die sich bei allen Versuchen wiederholt. Sehr auffällig ist dagegen die Form der Wasserdampfkurve, sie steigt ebenfalls fast gradlinig bis zu einer Temperatur von 35° an, um dann stark abzufallen. Trägt man die gemessenen Drucke in der gleichen Weise in ein Koordinatensystem ein, so zeigt die Wasserdampfkurve fast genau die gleiche Form. Vergleicht man nun diese Wasserdampfkurve mit der Kurve des reinen Wassers, so überrascht, daß der Wasserdampfpartialdruck der ammoniumbicarbonathaltigen Lösung wesentlich größer ist, während doch durch Auflösung eines Salzes eine Dampfdruckerniedrigung eintreten müßte. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß

in der Gasphase neben Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasserdampf auch undissoziiertes Ammonbicarbonat vorhanden ist; man findet also sämtliche Drucke zu hoch. Die gemessenen Drucke dürfen also nicht als „Partialdrucke“ bezeichnet werden. Es wurden deshalb in den drei letzten Spalten der Tabelle die Mengen an Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf in Milligramm pro Liter der Gasphase bei der betreffenden Versuchstemperatur angegeben. Diese Zahlen berücksichtigen den Anteil an undissoziiertem Ammonbicarbonat mit und sind die Summen von dissoziiertem und undissoziiertem Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf. Nur

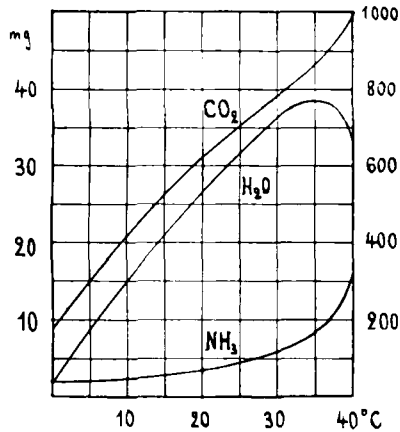
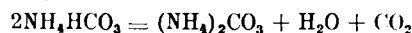


Abb. 2.

mehr den „wahren Partialdrucken“ näher kommen würde. Das ist aber nicht ganz zu erreichen, da oberhalb 40° das Ammonbicarbonat in der gesättigten Lösung nicht beständig ist, sondern sich nach



zu neutralem Ammoncarbonat umsetzt. Diese Umsetzung beginnt schon weit unter 40°, doch überwiegt während der Dauer des Versuches das Bicarbonat stark.

#### System Ammonbicarbonat-Natriumbicarbonat.

Die Ergebnisse der Druckmessungen mit diesem System sind folgende:

Tabelle 3.

t °C	P <sub>w</sub> nach Landolt- Börnstein	Druck in mm Hg			Bei t° C Versuchs- temp. mg im Liter		
		H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
0,0	4,6	2,2	1,3	80,4	2,0	1,0	152,2
10,0	9,2	17,4	1,8	195,3	13,2	1,3	365,2
20,0	17,5	28,5	3,1	345,3	19,3	2,1	574,4
30,0	31,8	52,9	8,0	494,0	34,3	5,0	788,7
35,0	42,2	69,5	23,1	534,9	42,2	13,5	799,0
37,5	48,4	62,9	28,8	577,1	37,4	16,5	845,0
40,0	55,3	53,5	35,4	607,6	32,8	20,7	917,7

In dem beistehenden Diagramm, Abb. 3, sind wieder die Zahlenwerte der letzten drei Spalten (mg/l) graphisch aufgezeichnet.

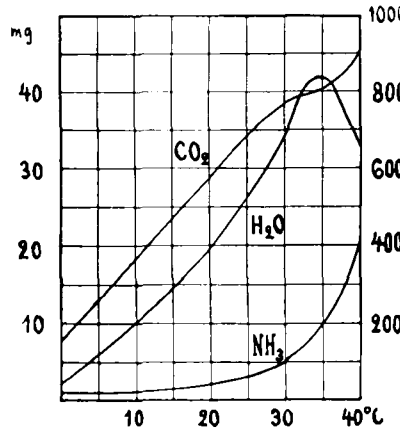


Abb. 3.

diese Zahlen sind in den nachstehenden Kurvenblättern aufgezeichnet.

Der Rückgang des Wasserdampfdruckes bzw. des Wassergehaltes in 1 Liter der Gasphase erklärt sich daraus, daß oberhalb 35° undissoziiertes Ammonbicarbonat in der Gasphase nicht mehr beständig ist, daß man bei höheren Temperaturen also mehr und

kurve zeigt wieder ein ausgesprochenes Maximum bei 35°, hierauf aber einen stärkeren Abfall. Auch hier liegen die gefundenen Drucke höher als die bei destilliertem Wasser. Hiernach ist also auch bei dem Salzgemisch Ammonbicarbonat-Natriumbicarbonat in der Gasphase undissoziiertes Ammonbicarbonat vorhanden, welches oberhalb 35° zu dissoziieren beginnt.

#### System Ammonbicarbonat-Ammonchlorid.

Die Messungen bei diesem System hatten folgendes Ergebnis:

Tabelle 4.

t °C	P <sub>w</sub> nach Landolt- Börnstein	Druck in mm Hg			Bei t° C Versuchs- temp. mg im Liter		
		H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
0,0	4,6	4,2	1,9	85,4	4,7	1,5	155,2
10,0	9,2	13,5	1,9	164,0	10,1	1,3	302,3
20,0	17,5	31,7	4,4	289,4	23,8	3,2	535,1
30,0	31,8	44,1	19,9	414,8	28,2	12,9	700,3
35,0	42,8	54,7	23,6	468,8	33,7	14,0	711,1
37,5	48,4	40,4	48,6	531,0	24,0	27,8	777,1
40,0	55,3	15,0	81,5	562,0	9,3	48,5	828,0

Trägt man wieder die Zahlenwerte der letzten drei Spalten graphisch auf (Kurvenblatt 4), so ist das Gesamtbild zwar ähnlich, die Ammoniakkurve steigt aber viel schneller und zu viel höheren Werten an, während der Abfall der

Wasserdampfkurve oberhalb des Maximums bei 35° viel gewaltiger ist. Hier schneiden sich die Ammoniak- und die Wasserdampfkurve bei etwa 37°, bei dieser Temperatur ist also gleichviel Ammoniak und Wasser in der Gasphase vorhanden.

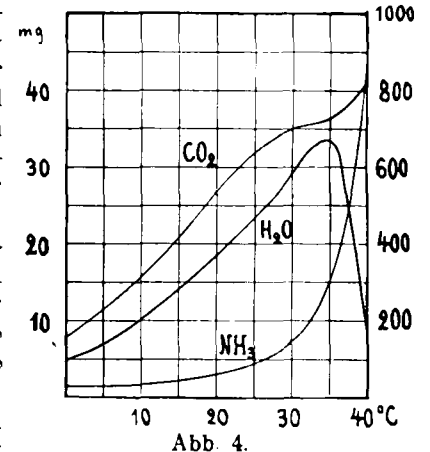


Abb. 4.

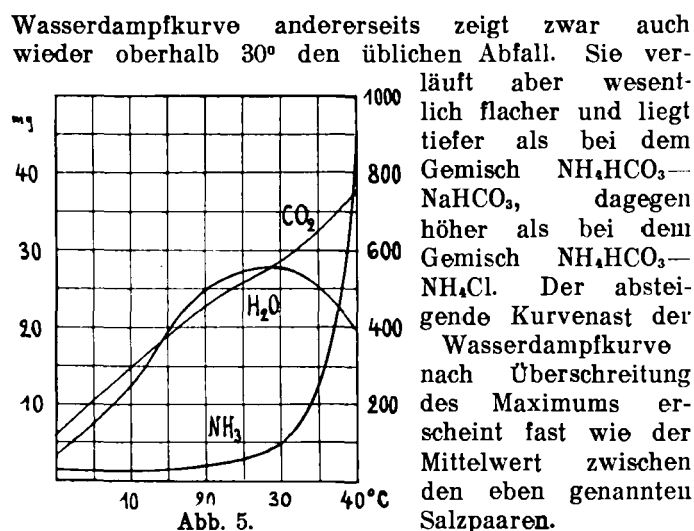
#### System Ammonbicarbonat-Natriumbicarbonat-Ammonchlorid.

Dieses Dreisalzgemisch ist von besonderer Bedeutung für den Ammoniaksoodaprozess. Die Meßergebnisse waren folgende:

Tabelle 5.

t °C	P <sub>w</sub> nach Landolt- Börnstein	Druck in mm Hg			Bei t° C Versuchs- temp. mg im Liter		
		H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
0,0	4,6	4,4	1,4	50,3	3,2	1,3	120,0
10,0	9,2	15,4	2,1	164,8	12,4	1,4	297,7
20,0	17,5	37,9	3,0	269,0	25,8	2,0	451,3
30,0	31,8	50,4	6,1	391,7	27,9	4,1	566,6
35,0	42,2	41,6	17,0	440,0	25,4	16,2	676,8
37,5	48,4	39,2	37,7	489,0	23,1	21,3	709,7
40,0	55,3	16,2	73,7	505,0	19,8	42,8	753,1

Die Zahlenwerte sind im Kurvenblatt 5 eingezeichnet. Die Form der drei Kurven ist annähernd dieselbe geblieben wie bei den vorher untersuchten Systemen. Die Ammoniakkurve zeigt aber einen schnelleren Anstieg als bei dem Gemisch NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> — NaHCO<sub>3</sub>; die Kohlendioxydkurve verläuft wieder fast gradlinig, liegt aber etwas tiefer als bei den vorher untersuchten Gemischen; die



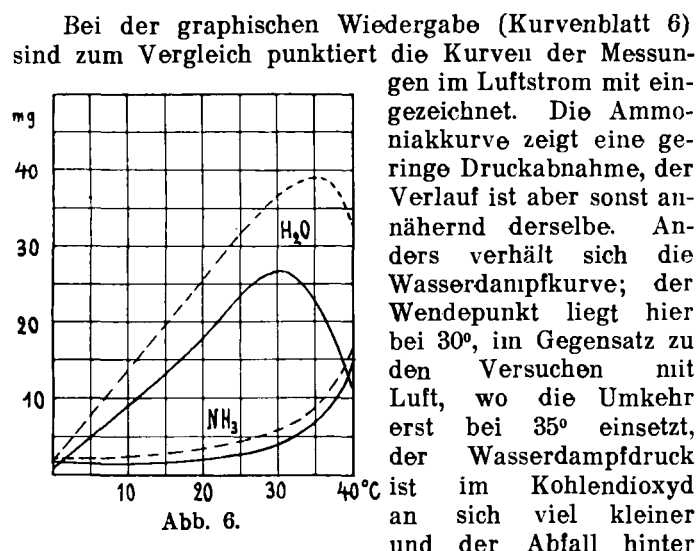
## Messungen mit Kohlendioxyd.

Bei den folgenden Versuchsreihen wurden die Messungen statt mit der bisher verwendeten Luft unter einem Kohlendioxydüberdruck ausgeführt. Zunächst wurden Messungen am reinen Ammonbicarbonat vorgenommen.

## Lösung von Ammonbicarbonat.

Die Meßergebnisse zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6.							
t °C	P <sub>w</sub> nach Landolt- Börnstein	In Luft		In Kohlendioxyd			
		NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>		Druck in		Bei 10°C Ver- suchstemp. mg i. Liter	
		Druck i. mm Hg		mm Hg			
		H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
0,0	4,6	4,1	2,5	3,8	2,1	1,2	1,7
10,0	9,2	19,8	3,0	15,7	2,5	8,7	1,7
20,0	17,5	37,2	5,4	26,7	4,7	16,8	2,5
30,0	31,8	55,2	10,5	41,0	6,3	26,6	4,0
35,0	42,2	64,5	12,7	41,5	12,4	23,4	6,8
37,5	48,4	58,0	25,0	30,9	21,7	18,9	12,0
40,0	55,3	59,9	37,4	19,1	34,9	11,6	14,5



## System Ammonbicarbonat-Natriumbicarbonat-Ammonchlorid.

Die Meßergebnisse an diesem Dreisalzgemisch im Kohlendioxydstrome zeigt nachstehende Tabelle.

Tabelle 7.

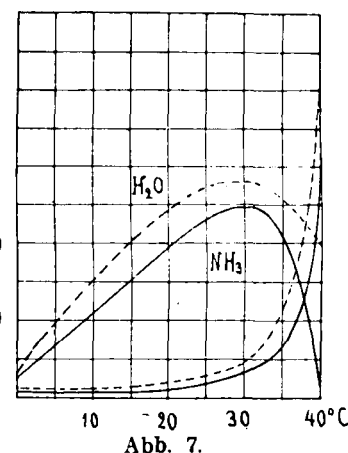
Gemessen in Luft		Gemessen i. Kohlendioxyd				Bei t°C Versuchstemp. mg i. Liter	
Druck in mm Hg		Druck in mm Hg					
H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>		
4,4	1,5	4,5	1,1	2,7	0,4		
16,3	2,4	15,9	1,5	10,7	0,8		
34,7	3,2	30,3	1,8	19,3	1,7		
50,4	6,1	40,5	6,4	24,8	3,2		
46,0	18,4	36,9	10,0	21,4	5,6		
39,2	37,7	22,3	23,7	14,3	12,7		
19,5	70,8	3,0	57,0	2,2	31,9		

Das Dreisalzgemisch liefert im Kohlendioxydstrom ganz ähnliche Druckerniedrigungen wie das Ammonbicarbonat. Die Ammoniakdampfdrucke liegen anfangs etwas niedriger als beim Ammonbicarbonat, steigen aber über 35° viel bedeutender an. Die Wasserdampfdrucke erreicht beim Salzgemisch nicht ganz die Höhe wie beim Ammonbicarbonat, fällt nachher aber etwas steiler ab. Bei 37° sind die in der Gasphase im Liter vorhandenen Mengen von Ammoniak und Wasserdampf gleich groß, bei den Messungen in Luft waren je 22 mg H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> im Liter vorhanden, bei 40° den Versuchen mit Kohlendioxyd nur etwa 14 mg. Das Kohlendioxyd erniedrigt also die Konzentration des Ammoniaks und des Wasserdampfes in der Gasphase. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch schon vorher bei den Messungen der Salzgemische in Luft, wo durch Zusatz eines Salzes mit gleichem Kation, also NH<sub>4</sub>Cl zu NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, oder umgekehrt des gleichen Anions, NaHCO<sub>3</sub> zu NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, eine Verminderung des Ammoniak- und Wasserdampfdruckes eintrat.

## Schlußfolgerungen.

Die ausgeführten Versuche zeigen mit aller Deutlichkeit, daß über dem Dreisalzgemisch bei 30° ein wenn auch geringer Ammoniakdruck vorhanden ist; bei der Messung in Luft sind es 12,9 mg, bei der im Kohlendioxydstrom 6,4 mg pro Liter Gasphase. Mit steigender Temperatur steigt der Ammoniakgehalt in der Gasphase schnell an. Aus der Messung des Wasserdampfdruckes ergibt sich dabei die Tatsache, daß in der Gasphase undissoziiertes Ammoniumbicarbonat vorhanden ist, welches bei den Messungen mit Luft oberhalb 35°, bei denen mit Kohlendioxyd bereits oberhalb 30° stark zu dissoziieren beginnt; in beiden Fällen ist die Dissoziation bei 40° fast vollständig. Versuche oberhalb 40° wurden infolge der durch die starke Zersetzlichkeit des Ammoniumbicarbonates bedingten Änderungen des Bodenkörpers nicht ausgeführt.

Nach unseren früheren Untersuchungen über die „Gleichgewichtsverhältnisse beim Ammoniaksoodaprozesse unter Druck“ wurde ermittelt, daß bei 1,2 Atm. Kohlendioxyddruck der ausgezeichnete Punkt, in dem sich nur Natriumbicarbonat und Ammoniumchlorid in Lösung befinden, bei 25,9° liegt. Unterhalb dieser Temperatur tritt neben diesen beiden Salzen Natriumchlorid, oberhalb Ammoniumbicarbonat in der Lösung auf. Bei 2,5 Atm. Kohlendioxyddruck liegt dieser Punkt



bei 27,8°. Im Temperaturgebiet unterhalb der genannten Grenze dürfte daher in der Gasphase kein Ammoniakpartialdruck auftreten, wogegen er oberhalb ansteigen müßte. Die vorliegenden unter Kohlendioxyd ausgeführten Messungen bestätigen das auch, insofern, als von 30° ab ein schnelles Ansteigen des Ammoniakgehaltes in der Gasphase beobachtet wurde; andererseits wurde aber auch bei 0°, 10° und 20° ein geringer Ammoniakgehalt von 0,4, 0,8 und 1,7 mg in der Gasphase festgestellt. Da in diesem Falle nur Natriumchlorid, Natriumbicarbonat und Ammoniumchlorid im Gleichgewicht in Lösung sind, so war das einzig vorhandene Ammoniumsalz, das Ammoniumchlorid, für den Ammoniakgehalt verantwortlich zu machen. Durch einen Versuch haben wir den direkten Beweis für den Ammoniakpartialdruck über einer gesättigten Ammoniumchloridlösung bei 20° erbracht und folgende Werte ermittelt:

t	P <sub>w</sub> nach Landolt- Börnstein	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
20°	17,54	3,4	7,5 mm Hg
20°	17,54	3,5	7,2 mm Hg

Danach ergibt eine gesättigte Ammoniumchloridlösung tatsächlich einen geringen Ammoniakpartialdruck. Daß der über der Dreisatlösung im Kohlendioxydstrome bei 20° gemessene kleiner ist als der in Luft gemessene, ist verständlich.

Auch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen wieder, daß man in der Praxis die Fällung des Bicarbonates möglichst in der Nähe von 30° vornehmen muß. Steigt die Temperatur höher, so wird Ammoniak in zunehmendem Maße flüchtig, sinkt die Temperatur unter 30°, so tritt mehr und mehr unzersetztes Ammonbicarbonat in der Gasphase auf und führt zu Verstopfungen. [A. 10.]

## Die Halogenabspaltung aus halogenierter Elaeostearinsäure.

(Mit Bemerkungen zum Nachweis der Phthalsäure durch die Fluoresceinreaktion.)

Von D. HOLDE, W. BLEYBERG und M. A. AZIZ.

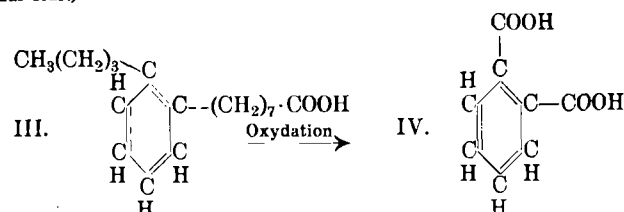
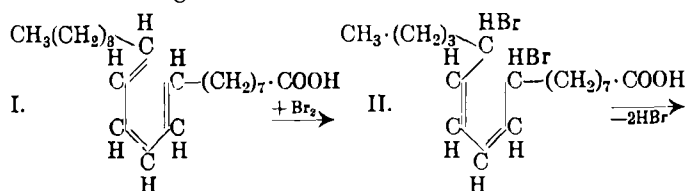
Laboratorium für Öle und Fette der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 20. Februar 1929.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> hatten wir bei Untersuchung der Einwirkung des Hanusreagens (n/s-Lösung von JBr in Eisessig) auf Holzöl und Elaeostearinsäure festgestellt, daß der weitaus größte Teil des anfänglich von dem Öl bzw. der Fettsäure aufgenommenen Halogens nach der Entfernung des Halogenüberschusses durch Natriumthiosulfat wieder spontan abgespalten schien. Z. B. enthielten halogenierte Proben, die bei der titrimetrischen Jodzahlbestimmung nach Hanus scheinbar 3–4 Mol. JBr aufgenommen hatten, nach der Aufarbeitung nur noch 1–2 Atome Halogen, während der Rest als abgespaltenes Bromwasserstoff bzw. Jodwasserstoff in den wässrigen Teil des Titrationsgemisches übergegangen war. Analoge Beobachtungen machte kürzlich auch H. P. Kaufmann<sup>2)</sup> bei der Einwirkung seiner Bromlösung (Brom in gesättigter Natriumbromid-Methanol-Lösung) auf Holzöl und Elaeostearinsäureglycerid.

Nach unseren damaligen Versuchsergebnissen konnten wir noch nicht entscheiden, ob die nur bei Holzöl, nicht aber bei anderen Fetten bzw. Fettsäuren unter den gleichen Bedingungen beobachtete spontane Abspaltung der Halogenwasserstoffsäure aus den halogenierten Fettsäuren unter Rückbildung von Doppelbindungen oder durch Verseifung zu Oxyssäuren oder dgl. stattfand; für den ersteren Fall hatten wir die Möglichkeit erörtert, daß die Elaeostearinsäure (I) infolge ihrer drei konjugierten Doppelbindungen eine Tendenz zum Ringschluß und zur Bildung ortho-disubstituierter aromatischer Körper zeigen könnte.

Zur Prüfung dieser Frage untersuchten wir nun, wie damals in Aussicht genommen, ob durch Bromwasserstoffabspaltung aus  $\alpha$ -Elaeostearinsäuredibromid (II) und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Kaliumpermanganat oder mit Chromsäure Phthalsäure gemäß folgender Reaktion gebildet wird:



Zu diesem Zweck wurde das nach Nicolett<sup>3)</sup> hergestellte Dibromid der  $\alpha$ -Elaeostearinsäure mit dem Schmp. 85°<sup>4)</sup> fünf Stunden mit alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 130° erhitzt, die enthalogenierte Fettsäure mit Salzsäure abgeschieden und in verschiedenen Versuchen teils mit 10%iger Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung, teils mit Chromsäure in Eisessiglösung und teils mit neutraler wässriger Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert.

In den Oxydationsprodukten wollten wir die etwa entstandene Phthalsäure durch die im Beilstein, 4. Aufl.<sup>5)</sup> als Erkennungsreaktion für Phthalsäure angeführte Schmelze mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure (Fluoresceinbildung) nachweisen.

Eine Mischung von je 0,1 g Resorcin und der zu prüfenden Säure wurde mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 3 Min. auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in 2 ccm 10%iger Natronlauge aufgenommen und die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen.

Wir erhielten hierbei in der Tat lebhaft grün fluoreszierende Lösungen, so daß wir zunächst glaubten, die Bildung von Phthalsäure nach dem oben angegebenen Reaktionsverlauf bestätigt zu haben.

Vergebliche Versuche, die so scheinbar nachgewiesene Phthalsäure auch in Substanz abzuscheiden, veranlaßten uns aber, die Fluoresceinreaktion und auch insbesondere die einschlägigen Literaturangaben eingehender nachzuprüfen. Dabei zeigte sich, daß einerseits schon wiederholt festgestellt wurde, daß zahlreiche

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 43, 938 [1921].

<sup>4)</sup> In neueren Versuchen konnte der Schmelzpunkt des Dibromids durch Umkristallisieren aus Äthyläther bei tiefer Temperatur (Eis-Viehslz-Mischung) auf den von M. Ishio, Journ. pharmac. Soc. Japan 501, 789 [1923], angegebenen Wert 91° gesteigert werden.

<sup>5)</sup> Bd. 9, S. 796; nach Boswell, Journ. Amer. chem. Soc. 29, 235 [1907].

<sup>1)</sup> Farben-Ztg. 33, 3141 [1928].

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 392 [1929].